

FeMnAlNi 系超弹性合金的研究进展

汪必琛, 崔 烨, 连宏凯, 王胜江, 吴广传, 张中武

(哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150000)

摘 要: FeMnAlNi 系合金因极大的超弹性温度范围 ($-196 \sim 240\text{ }^{\circ}\text{C}$) 与马氏体相变临界应力极低的温度依赖性 (Clausius-Clapeyron 斜率压缩时小于 $0.2\text{ MPa}/^{\circ}\text{C}$, 拉伸时小于 $0.5\text{ MPa}/^{\circ}\text{C}$), 在航空航天、空间探索、减振抗震等方面展现出了良好的应用前景, 成为近年来超弹性合金研究的热点。FeMnAlNi 系合金的超弹性受到多种因素的影响, 提高其超弹性的关键在于控制析出相合理的析出状态提高相变的热弹性, 增大晶粒尺寸提高相变的协调性, 选择合适的晶粒取向激活更多的马氏体变体。首先介绍了马氏体相变与超弹性的关系, 然后从 FeMnAlNi 系合金特殊的马氏体相变出发, 对影响其超弹性的主要因素, 包括组织因素 (析出相、晶粒尺寸、晶粒取向) 以及环境因素 (磁场、温度) 目前的研究进展作出了归纳与总结, 最后对 FeMnAlNi 系超弹性合金未来的研究发展方向进行了展望。

关键词: FeMnAlNi; 超弹性合金; 热弹性马氏体; 马氏体相变; 析出相

中图分类号: TG139 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)03-0238-11

引用格式: 汪必琛, 崔烨, 连宏凯, 等. FeMnAlNi 系超弹性合金的研究进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(3): 238-248.

WANG B C, CUI Y, LIAN H K, *et al.* Research Progress in FeMnAlNi-Based Superelastic Alloys[J]. Materials China, 2023, 42(3): 238-248.

Research Progress in FeMnAlNi-Based Superelastic Alloys

WANG Bichen, CUI Ye, LIAN Hongkai, WANG Shengjiang,

WU Guangchuan, ZHANG Zhongwu

(College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University,
Harbin 150000, China)

Abstract: Due to its wide superelastic temperature range ($-196 \sim 240\text{ }^{\circ}\text{C}$) and extremely low temperature dependence on the critical stress of martensitic transformation (Clausius-Clapeyron slope is less than $0.2\text{ MPa}/^{\circ}\text{C}$ in compression and less than $0.5\text{ MPa}/^{\circ}\text{C}$ in tensile), FeMnAlNi-based alloys have shown bright application prospects in aerospace, space exploration, vibration attenuation and anti-seismic infrastructures, *etc.* The enhancement of the superelastic properties has been investigated extensively, becoming a hot research topic recently. The superelastic properties of FeMnAlNi alloys are affected by many factors. The key factors to improve the superelastic properties are as follows: controlling the reasonable precipitation state to improve the thermoelasticity of phase transition, increasing the grain size to improve the coordination of phase transition, and selecting the appropriate grain orientation to activate more martensite variants. This article first introduces the relationship between martensite phase transformation and superelasticity, next based on the special martensitic phase transformation of Fe-MnAlNi-based superelastic alloys, summarizes the main factors of affecting the superelastic including structure factors (precipitated phase, grain size and grain orientation) and environmental factors (magnetic field, temperature), finally provides an outlook on the future research direction of FeMnAlNi-based superelastic alloy.

Key words: FeMnAlNi; superelastic alloys; thermoelastic martensite; martensitic transformation; precipitation

1 前 言

超弹性合金在经过受力变形后能够产生远超弹性极限的应变, 并且在应力卸载后能够恢复到变形前的形状, 这种特殊的具有形状记忆效应的力学行为特性使该合金在汽车机械、航空航天、减振抗震、智能传感器等众多领域具有广泛的应用^[1]。超弹性合金一般具有超弹性,

收稿日期: 2021-04-27 修回日期: 2021-08-07

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFE0115800)

第一作者: 汪必琛, 男, 1997 年生, 硕士研究生

通讯作者: 张中武, 男, 1972 年生, 教授, 博士生导师,

Email: zwzhang@hrbeu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202104040

但是这种超弹性不同于温度促发的形状记忆效应,前者是由热弹性马氏体相变引起的回复,侧重于应力促发,后者是由可逆马氏体相变引起的回复,侧重于温度促发^[2]。目前研究最为深入、商业使用最为成熟的 NiTi 系形状记忆合金,其中更多的是利用其形状记忆效应^[1]。本文评述的 FeMnAlNi 系超弹性合金研究,重点关注其应力促发形状记忆效应,不但能够拓宽形状记忆效应的使用温度,保持力学性能的稳定性,而且在阻尼减振等应用领域表现出了极大的优势。

生产生活不断增长的巨大需求以及高新领域所面临的材料瓶颈迫切需要降低超弹性合金的成本,突破超弹性合金的性能^[3]。因此,在过去的几十年中,研究人员对价格相对低廉的铁基超弹性合金的开发给予了高度的重视。FeMnSi 系合金以接近室温的马氏体相变起始温度、较好的形状记忆效应被认为是极具发展潜力的形状记忆合金,但是由于其马氏体相变热滞较高($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$),为半热弹性,故其超弹性较差^[4]。FePt 系合金的研究与应用受制于 Pt 元素价格昂贵,不具有大规模应用的潜质^[5]。FeNiCoAl 系合金的超弹性对强再结晶织构具有很强的依赖性,仅在 98.5%压下冷轧的薄板中才能获得良好的超弹性^[6]。Omori 等^[7]在 2011 年成功开发出了 FeMnAlNi 系超弹性合金,该合金超弹性良好、价格低廉、超弹性对织构的依赖性低,此外还具有极大的超弹性温度范围($-196\sim 240\text{ }^{\circ}\text{C}$)与马氏体相变临界应力极低的温度依赖性(Clausius-Clapeyron 斜率压缩时小于 $0.2\text{ MPa}/^{\circ}\text{C}$,拉伸时小于 $0.5\text{ MPa}/^{\circ}\text{C}$),不仅达到了接近 TiNbZrSn 系合金的超大超弹性温度范围^[8],同时还能保持稳定的超弹性能,这使 FeMnAlNi 系合金一经问世便吸引了研究人员的广泛关注。相较于目前商业使用成熟的 NiTi 系合金,FeMnAlNi 系超弹性合金还具有成本低、强度高、冷加工性能和焊接性能良好等优点,有望满足土木、机械、航空航天、减振抗震等众多领域复杂而严苛的使用条件,是一种具有巨大发展潜力的新型铁基超弹性合金^[9-16]。

本文从 FeMnAlNi 系合金的超弹性机理着手,分析讨论了马氏体相变与超弹性的内在联系以及 FeMnAlNi 系合金的马氏体相变特点,在此基础上综述了影响 FeMnAlNi 系合金超弹性的组织因素和环境因素的国内外研究现状,最后对 FeMnAlNi 系合金未来的研究发展方向进行了展望。

2 FeMnAlNi 系合金的超弹性机理

2.1 马氏体相变与超弹性

超弹性是指在合金的拉伸过程中,随着应力的加载,合金发生了热弹性马氏体相变协调变形,卸载后又发生

了逆相变使得合金形变恢复。如图 1 的加载曲线所示,曲线中第一个拐点的纵坐标 σ_{Ms} 代表马氏体相变的临界应力, ε_{Ms} 之后合金变形发生类似屈服的热弹性马氏体相变继续协调变形;随着应变进一步增大,相变后的马氏体产生弹性应变,导致 $(\varepsilon_{Mf}, \sigma_{Mf})$ 到 $(\varepsilon_{Max}, \sigma_{Max})$ 段应力急剧上升;在卸载过程中,首先是 $(\varepsilon_{Max}, \sigma_{Max})$ 到 $(\varepsilon_{As}, \sigma_{As})$ 的马氏体弹性应变 ε_e 回复阶段,然后是 $(\varepsilon_{As}, \sigma_{As})$ 到 $(\varepsilon_{Af}, \sigma_{Af})$ 的热弹性马氏体逆相变阶段,使合金回复到相变协调变形之前的状态,最后基体弹性恢复并残留一部分不可回复应变 ε_{irrec} 。在这个过程中,热弹性马氏体相变是材料变形的关键机制,因此在超弹性合金的超弹性响应中,主要的力学性能参数都与其热弹性马氏体相变密不可分。例如,超弹性应变 ε_{SE} 反映了热弹性马氏体相变的可逆程度,应力迟滞 $(\Delta\sigma)$ 可以评估材料在一个变形周期内对应力提供能量的吸收情况,也就是合金的阻尼性能。超弹性合金的超弹性与其马氏体相变机制密切相关,掌握其马氏体相变规律是开发和优化超弹性合金的前提,研究材料中的马氏体相变对理解与改善材料的力学性能,尤其是超弹性有着非常重要的意义^[17]。

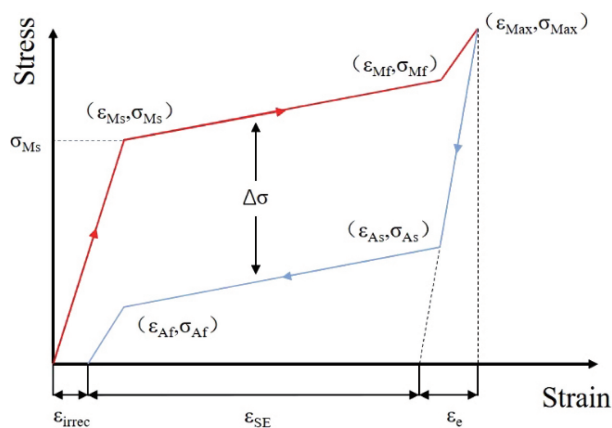


图1 典型超弹性应力应变曲线(下标 Ms、Mf 代表马氏体转变的起始与结束, As、Af 代表马氏体逆转变的起始与结束)

Fig. 1 Typical superelastic stress-strain curve (subscripts Ms and Mf represent the start and end of martensite transformation, and As and Af represent the start and end of martensite reversal transformation)

马氏体相变可以由应力加载和温度变化诱发,具体影响机制包括两个方面:一是基体和马氏体的自由焓,其平衡不仅取决于常规的温度和成分的变化,也取决于应力状态(剪切应力的影响占主导地位,体积应力只有在超高压范围才显著);二是马氏体的形核和长大过程与剪切应变有关,并且会与作用在试样内部或施加在试样上的应力相互作用。也就是说,马氏体相变是在化学驱动力和阻抗之间的平衡中进行的,

而阻抗的主要部分就是储存的弹性能^[18]。值得一提的是马氏体相变过程中还需要考虑界面能,这是由于相变过程中材料的界面种类也会发生改变,并且界面会对马氏体相变的传递产生影响,这里的界面能包含于化学驱动力之中。从热力学上来说,要想利用马氏体相变获得超弹性,就必须控制好材料中化学驱动力和弹性能之间的平衡,让材料中的马氏体和奥氏体两相之间随应力的增加出现热弹性平衡,利用这种平衡使材料中的相变能够连贯地响应外加应力的变化^[19, 20]。因此,一般的马氏体相变并不能使材料表现出超弹性,只有材料中的马氏体相变为热弹性马氏体相变时,材料在加载或卸载过程通过相变发生变形并吸收或释放能量,时刻保持化学驱动力和弹性能的平衡,材料才能表现出超弹性。此外,在热弹性马氏体相变中,晶格不变剪切的能量势垒一般比相变的能量势垒高,以此抑制相变过程中塑性变形的发生。Bhattacharya 等^[21]指出,可逆的马氏体相变在晶体学上的必要条件是母相和新相的对称群包含在一个共同的有限对称群中,否则马氏体相变中塑性变形(通过晶格不变剪切,如孪生或滑移)的能垒要低于相变的能垒,使得相变不可逆。徐祖耀^[22]将热弹性马氏体相变的判据总结为“临界相变驱动力小、热滞小;相界面能做往复(正、逆)迁动;形状应变为弹性协作,马氏体相变内的弹性储能能对逆相变驱动力作出贡献”。值得一提的是,虽然提高奥氏体基体强度可以提高相变可逆性,但在实际变形过程中材料中的塑性变形总是不可避免的,因此在马氏体相变热力学本构模型的研究中也应考虑到马氏体体积分数和塑性变形积累对相变的影响^[23-25]。综上,获得良好超弹性的关键在于控制好材料中弹性能与化学驱动力的平衡并提高基体强度,尽可能使材料非弹性变形完全来源于应力诱发的热弹性马氏体相变。

为此,人们在大量研究后发现,引入共格析出相是在材料中获得热弹性马氏体相变的一种有效方法^[26-28]。共格析出相可以抑制位错的可动性并提供弹性能,前者强化了基体,使得在位错开动、材料屈服之前就可以达到相变临界应力从而产生马氏体相变,后者为阻抗与化学驱动力的平衡作出了贡献,从而保证了马氏体相变的热弹性,这种方法在 FeNiCoAl 系和 FeMnAlNi 系超弹性合金的开发中取得了成功^[6, 7, 29-33]。

2.2 FeMnAlNi 中的马氏体相变

在传统的铁基合金中,主要发生马氏体相变的母相均是顺磁性的面心立方(fcc)晶格奥氏体,其转变产物主要包括铁磁性的体心立方(bcc)晶格或者体心四方(bct)晶格的 α' 相(如 FeC、FeN、FeNi 等)、顺磁性或反磁性

的密排六方(hcp)晶格的 ε 相(如 FeMn、FeCrNi 等)以及铁磁性的面心四方(fct)晶格相(如 FePd、FePt 等)。并且,大多数铁基合金中发生的马氏体相变并不是热弹性的,因而难以得到良好的超弹性^[34-36]。Ando 等^[37]于 2009 年在 FeMnAl 三元合金中发现了一种铁磁性 bcc 晶格的 α 相向弱磁性 fcc 晶格的 γ' 相转变的马氏体相变,他们认为这种转变是由于磁效应导致的异常 α/γ 相平衡所造成的,但是这种马氏体相变仍是非热弹性的。Omori 等^[7]受到 FeNiCoAl 系超弹性合金^[6, 38]的启发,向 FeMnAl 合金中添加 Ni 元素,经时效后引入了 B2 纳米相,共格有序的 B2 相不仅强化了基体,而且大大降低了相变驱动力以及热滞,使得到的 Fe_{43.5}Mn₃₄Al₁₅Ni_{7.5} 新合金发生热弹性马氏体相变,展现出了超弹性,并且其超弹性响应大大优越于先前应变和超弹性都相当有限的其他铁基超弹性合金^[39, 40]。

FeMnAlNi 合金中基体为高温固溶得到的 α 相,发生的马氏体相变为铁磁性 bcc 晶格的 α 相向弱磁性 fcc 晶格的 γ' 相转变的热弹性马氏体相变^[7, 41, 42], α 相和 γ' 相的位向关系符合 Kurdjumov-Sachs 关系^[43],但也有研究认为该关系更符合 Pitsch 关系^[44]。Burgers^[45]和 Bogers 等^[46]提出了 bcc-fcc 相变过程中原子迁移的基本机制,随后 Olson 和 Cohen^[47, 48]引入了不全位错滑移的作用,并建立了它们与原子相变迁移的联系,具体机理如图 2 所示^[49],在本质上,这一过程的特点是两个不同的系统 $\{110\}<110>_{\text{bcc}}$ 和 $\{111\}<112>_{\text{fcc}}$ 同时剪切。当 $1/8<110>_{\text{bcc}}$ 位错在 $\{110\}_{\text{bcc}}$ 晶面上沿相反方向在各平行平面上滑动时,被该位错扫过的原子重新移动,形成 fcc 晶格。同样, $1/6<112>_{\text{fcc}}$ 不全位错在每第 3 个 $\{111\}_{\text{fcc}}$ 晶面(与 $\{011\}_{\text{bcc}}$ 晶面平行)运动的过程中,也会使平面内原子移位到 fcc 位置。值得注意的是,不全位错的运动在其后产生了层错,在这个过程中,如果两种不同应变体系的层错在位错滑移的辅助下发生交叉就会形成完整的 fcc 晶格,FeMnAlNi 系合金中利用双剪切机制计算出的相变应力与实验结果相吻合^[50]。但也有研究认为,FeMnAlNi 系合金的马氏体相变中异质马氏体相变机制的能垒更低^[51]。Fischer 等^[52]利用背散射菊池衍射对 FeMnAlNi 合金的马氏体相变产物进行了观察,指出获得的马氏体是一种更加复杂的 fcc 晶格结构。这种结构可以用在激发体中同时衍射的纳米孪晶来描述,虽然缺乏间隙元素但这种孪晶组织仍显示出四方畸变,同时指出观察到的孪晶很可能是保证马氏体形成过程中不变平面应变的晶格不变剪切模式,马氏体中低的孪晶界面能是降低奥氏体-马氏体界面位错密度和使界面反向运动变得容易的重要因素^[53]。

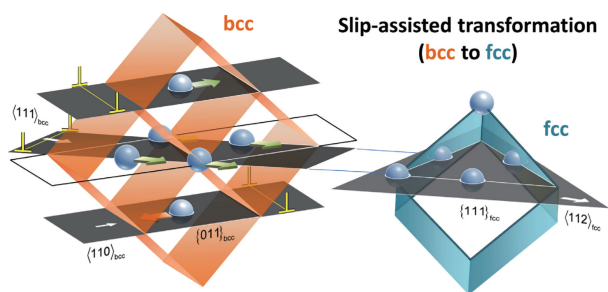
图2 平行面位错滑动辅助 bcc-fcc 转变机制示意图^[49]

Fig. 2 Schematic illustration of bcc-fcc transformation mechanism assisted by dislocation gliding on parallel planes^[49]

Omori 等^[7]用 CALPHAD 方法从热力学角度对 FeMn-AlNi 系合金中的 α/γ' 马氏体相变进行了分析。考虑到基体中 Ni 含量极低且主要以析出相的形式存在, 在模拟计算中采用了简化的 FeMnAl 三元体系, 得到图 3 所示的 FeMnAl 热力学分析曲线图。如图 3a 所示, T_0 为 γ/α 相的吉布斯自由能平衡温度, T_C^α 为 α 相的居里温度。一般的铁基合金中 Mn 含量达到 30% (原子数分数) 时会发生 γ/α'

马氏体相变, 但随着 FeMnAlNi 系合金中 Mn 和 Al 含量的进一步提高, α 相逐渐被稳定, 不再发生通常的 γ/α' 马氏体相变, 并且 α 相的居里温度大大降低。当 Mn 含量达到 36%, Al 含量为 17% 左右时, α 相居里温度降到室温附近, 并且 T_0 曲线也穿过室温, 使得 α/γ' 的马氏体相变得以发生。如图 3b 和 3c 所示, $\Delta G^{\alpha/\gamma}$ 和 $\Delta S^{\alpha/\gamma}$ 分别为总的自由能变化和总熵变, $\Delta G^{\alpha/\gamma}_{\text{NM}}$ 和 $\Delta S^{\alpha/\gamma}_{\text{NM}}$ 分别为不含磁性项的总自由能变化和总熵变。随着的 Mn 和 Al 含量的增加, 两图中的曲线均表现出逐渐重合的趋势, 这意味着 α 相的铁磁性强烈地影响了基体相的稳定性, Mn 和 Al 的添加则显著降低了磁性项对自由能的影响。因此, FeMnAl 合金在冷变形时影响变形机制的主要因素是合金元素对吉布斯自由能中磁贡献的降低, 这使得 α/γ' 相变的能垒大大降低, α/γ' 的马氏体相变成为 FeMnAl 合金的主要冷变形方式之一。在 FeMnAlNi 系合金中通过引入 B2 相抑制位错滑移并提供弹性能进一步扩大了相变能垒和剪切变形能垒的差距, 冷变形方式转变为 α/γ' 的热弹性马氏体相变。

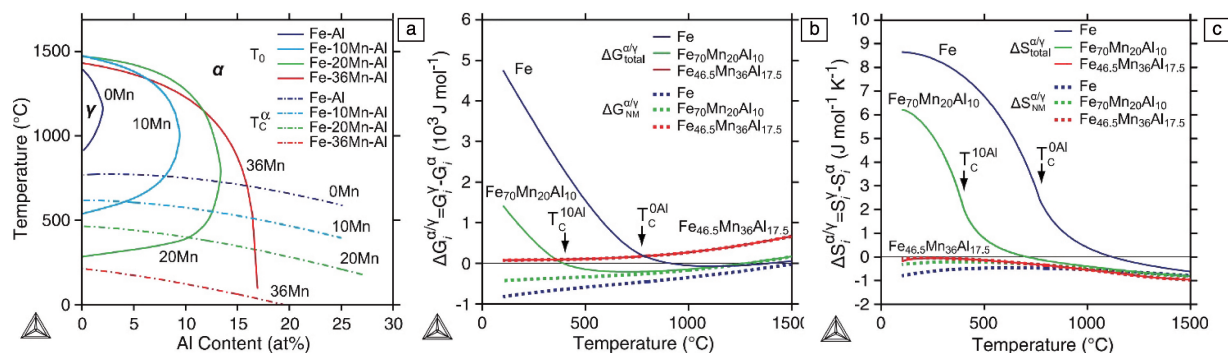
图3 CALPHAD 法对 FeMnAl 系合金的热力学分析^[7]: (a) FeMnAl 三元相图, (b) 温度-吉布斯能变化曲线, (c) 温度-熵变曲线

Fig. 3 Thermodynamic analysis of the FeMnAl using the CALPHAD method^[7]: (a) FeMnAl ternary phase diagram, (b) temperature-gibbs energy change curves, (c) temperature-entropy change curves

3 影响 FeMnAlNi 系合金超弹性的组织因素

FeMnAlNi 系超弹性合金由 FeMnAl 系合金发展而来, 其中 Mn 元素是奥氏体稳定元素, Al 是铁素体稳定元素, Ni 元素主要以析出相的形式存在。图 4 为 Fe-36Mn-Al 三元相图, FeMnAl 合金中主要有高温相 α 相、低温相 γ 相、 β -Mn 相, 而 FeMnAlNi 系合金中除了上述各相之外还有时效得到的 B2 纳米相^[41, 54]。目前的研究指出, 需要满足图 5 所示的成分要求, 才能在 FeMnAl 合金中获得 α/γ' 的马氏体相变, 值得一提的是这个区域是在相边界附近且 α 相的居里温度相对较低, 这符合 2.2 节中 Omori 等的热力学分析, 证明导致 α/γ' 马氏体相变的关键因素是合金元素对吉布斯自由能中磁贡献的降低^[41, 55]。

研究 FeMnAlNi 系合金中影响其超弹性的组织因素, 首先要控制好其相组成。从合金成分的角度来控制 FeMn-AlNi 系合金相组成, 关键在于稳定 α 相和控制 γ 相的析出状态。研究表明, 铁素体稳定元素的增加会剧烈抑制 γ 相的析出, 例如 Cr, Al 和 Ti 元素, 后者还会改变 γ 相的析出状态, 获得更加细小、针状的 γ 相, 并且由于 α 相被稳定, 马氏体相变临界转变应力也会升高^[56-60]。从热机械处理的角度来控制 FeMnAlNi 系合金相组成, 关键在于控制 FeMnAlNi 系合金的淬火过程。FeMnAlNi 系合金经过 1200 °C 淬火可以得到 α 单相, 但随着淬火温度的升高、淬火速率的降低, FeMnAlNi 系合金会在晶界处析出韧性的 γ 相, 这种韧性 γ 相可以降低 FeMnAlNi 系合金的裂纹敏感性, 改善因淬火导致的沿晶断裂倾向^[61]。

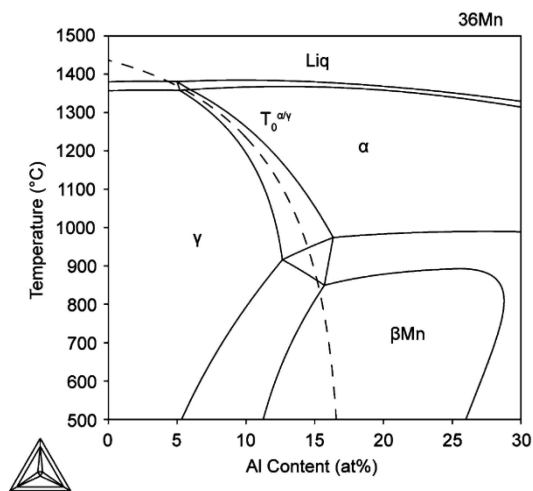


图 4 CALPHAD 计算 Fe-36Mn-Al 三元相图(虚线为 $T_0^{\alpha/\gamma}$ 线)^[41]

Fig. 4 Calculated vertical section diagram with the $T_0^{\alpha/\gamma}$ line (shown by a broken line) in the Fe-36Mn-Al system^[41]

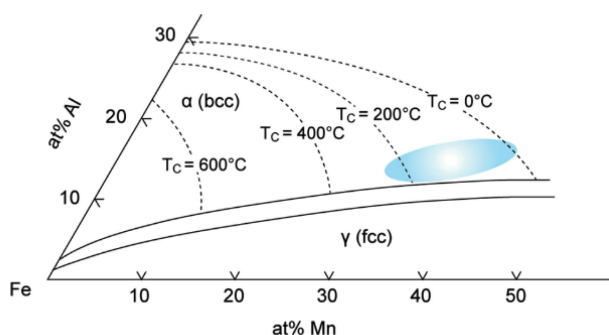


图 5 FeMnAl 三元系合金 1200 °C 时的等温截面图(α/γ' 马氏体相变发生在蓝色区, 根据实验数据确定的 α 相居里温度 T_c 线)^[41, 55]

Fig. 5 Isothermal section diagram at 1200 °C in the FeMnAl ternary system (where the MT from α phase to γ' phase occurs in Fe-Mn-Al alloys in the hatched region. Iso- T_c lines of the α phase were estimated from experimental data)^[41, 55]

并且, 大量研究^[57, 62-65]表明 B2 相的析出在淬火过程中已经发生, 淬火态的试样也能达到较好的超弹性。因此通过适当的淬火条件可以调控 FeMnAlNi 超弹性合金中第二相的析出行为, 不仅能使韧性 γ 相在晶界适当析出降低裂纹敏感性, 还能够直接析出一定尺寸的 B2 相以提高超弹性。此外, β -Mn 相主要在空冷态的 FeMnAlNi 系合金中析出, 且对改善马氏体相变的可逆性没有积极作用, 因此在淬火过程的相组成控制中不作考虑^[66]。

完成上述相组成控制后, 在 FeMnAlNi 系合金中, 影响其超弹性的组织因素主要是析出相、晶粒尺寸、晶粒取向, 以下为对上述 3 种主要影响因素的具体分析。

3.1 析出相

析出相是 FeMnAlNi 系超弹性合金设计开发的核心,

共格纳米相通过抑制位错滑移强化基体并提供弹性能改善相变热弹性, 可以将非热弹性的马氏体相变转变为热弹性马氏体相变, 从而使材料展现出超弹性。在 FeMn-AlNi 系合金中, 通过 Ni 元素的添加并时效, 引入了纳米级的 NiAl 析出相, 这种析出相的结构为 CsCl 型有序 bcc 晶格的 B2 结构, 并与基体保持了共格。如图 6a 和 6b 所示, B2 相在淬火态的 FeMnAlNi 试样中就已经形核析出并与基体保持高度共格, α 相中的 B2 相周围没有变形, γ' 相中 B2 相周围则形成了扩展了约 20 nm 的变形区域, B2 相在马氏体转变过程中发生了如图 6c 所示弹性调节的剪切过程^[64]。进一步的研究表明, 在基体与马氏体发生互相转变的过程中, B2 相也会发生如图 7 所示 B2 结构与 $L1_0$ 结构的互相转变, 这是由于在马氏体基体中 B2 粒子被迫转变为一种弹性不稳定的 $L1_0$ 结构状态, 并在基体向奥氏体反向转变时释放能量^[67]。理解 B2 相在马氏体相变中的关键作用, 将有助于我们通过改变基体和析出相成分以及析出相的结构、体积分数等来调控合金体系的超弹性。

Tseng 等^[62]在研究 $\langle 100 \rangle$ 取向单晶的时效过程中发现

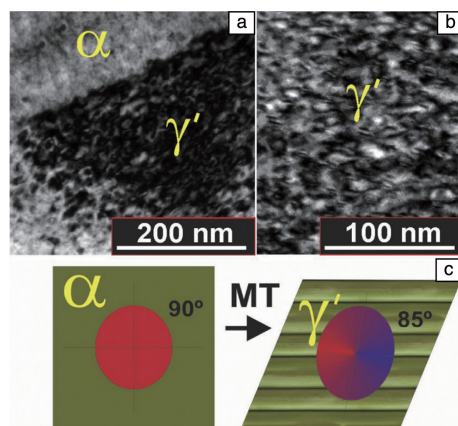


图 6 淬火态 FeMnAlNi 合金透射电镜照片 (a, b) 与相变过程中 B2 相扭曲示意图 (c)^[64]

Fig. 6 Transmission electron images obtained for water quenched Fe-MnAlNi sample (a, b) and schematic distortion of the B2 phase during the phase transition (c)^[64]

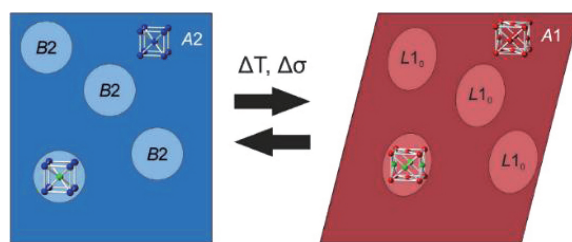


图 7 FeMnAlNi 合金马氏体转变的结构示意图^[67]

Fig. 7 Schematic diagram of martensite transformation in FeMnAlNi alloy^[67]

B2 析出相的尺寸、体积分数和成分对转变温度、超弹性应变、应力诱发马氏体相变的临界应力和应力滞后均有影响。如图 8 所示,通过对不同状态 B2 析出相的三维原子探针分析发现,随着时效温度的升高和时效时间的延长, B2 相发生粗化并且长大速率随时效温度的升高迅速增大,相体积分数略有增大, B2 相中的化学偏析加剧。因此, Tseng 等指出影响 FeMnAlNi 系合金力学性能的主要因素是 B2 析出相的尺寸,随着 B2 相尺寸的增加,合金硬度单调增加,转变温度升高,但可恢复应变和滞后则并非单调变化,最终在析出相的尺寸为 6~10 nm 时,得到了最佳的超弹性,表明此时 FeMnAlNi 超弹性合金达到了第二相强化和避免共格损失或过度脆化之间的最佳平衡。

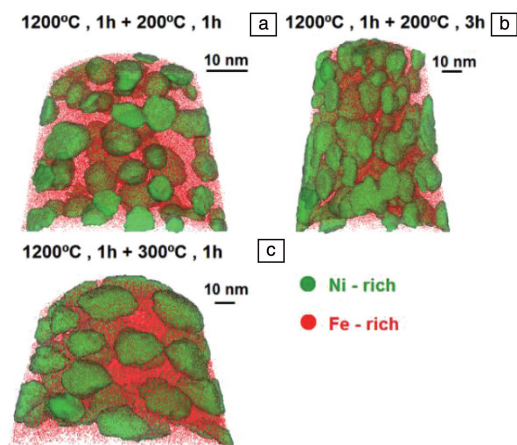


图 8 FeMnAlNi 系合金中 B2 相的三维原子探针分析^[62]

Fig. 8 Atom probe tomography analysis of the B2 precipitates in the FeMnAlNi alloy^[62]

Ozcan 等^[68, 69]发现当试样处于无应力状态时,临界转变应力随时间逐渐增大,这种效应足以在一般不表现出超弹性的固溶态试样中产生超弹性,这说明 FeMnAlNi 系合金在室温下仍会发生 B2 纳米相的形核和长大。FeMnAlNi 系合金的自然时效显著地改变了其超弹性响应,经过 30 d 的自然时效后,析出相的平均尺寸从 5 增加到 7 nm,在原本没有超弹性的固溶处理样品中产生了 5% 的超弹性,同时还导致了应力滞后和硬化速率的增加,并且即使经过 200 °C 预时效,自然时效还是会发生,使得预时效后试样的性能受到影响。同时,也有研究表明^[70] B2 析出相平均尺寸达到 13 nm 左右时,就足以以保证 FeMnAlNi 超弹性合金在室温条件下的组织稳定性,后续的自然时效对其超弹性的影响有限。Vallejos 等^[65]和 Xia 等^[58]的研究还表明,当 Al 含量提高到一定程度后,合金不通过时效也能表现出优异的超弹性响应,因为 Al 元素能够稳定 B2 相进而影响其析出状态。这说明

FeMnAlNi 系合金中 B2 相的析出状态可以从成分设计与热处理两方面控制,获得优良超弹性的关键在于通过这两方面的控制调控 B2 相的析出状态并使它达到第二相强化和避免共格损失或过度脆化之间的最佳平衡。

3.2 晶粒尺寸

Omori 等的研究虽然成功在 FeMnAlNi 系合金中得到了热弹性马氏体相变,并使合金展现出了超弹性,但是 FeMnAlNi 系合金中的这种相变未能解决晶粒之间的变形协调问题^[7]。除 NiTi 等少数合金体系在晶粒细化之后超弹性有所提高外,大多数的超弹性合金体系只有当材料横截面完全被单个晶粒覆盖时,才能得到较好的超弹性^[71-75]。这是由于 NiTi 超弹性合金在 B2 到 B19' 的马氏体转变过程中,理论上 24 个马氏体变体均可以被激活,马氏体相变时晶粒间的不协调性很容易被变形过程中涉及的马氏体变体对的形成所调和^[76]。在铁基超弹性合金中,例如 FeNiCoAlTa 合金 fcc 到 bct 晶格的马氏体相变过程中,只有 3 个马氏体变体可以被激活,因此不满足广义变形的泰勒准则,晶粒间变形不协调的问题难以得到解决,FeMnAlNi 系合金也存在此类问题^[29, 77-79]。因此,FeMnAlNi 系合金中影响其超弹性的关键因素之一就是晶粒尺寸,为了提高相变的协调性,需要增大晶粒的尺寸甚至使用单晶来减少相邻晶粒之间变形时的互相约束。

FeMnAlNi 系合金晶粒间变形不协调的相变特点决定了其晶粒尺寸对相变协调性具有重要影响, Vollmer 等^[57]的实验也直接表明同等条件下 FeMnAlNi 系合金单晶的超弹性显著高于多晶,图 9 为 FeMnAlNi 系合金多晶与单晶循环拉伸曲线。对于多晶 FeMnAlNi 系合金来说,随着晶粒尺寸的增大,其超弹性响应得到改善,断裂延伸率增加,相变临界应力降低^[75]。这是由于晶粒越小,晶界约束越强,增大晶粒尺寸有利于降低晶界对超弹性的负面影响。此外,多晶 FeMnAlNi 系合金的超弹性还受到相对晶粒厚度 d/t 和相对晶粒宽度 d/w 的影响(其中 d 、 t 和 w 分别为片状试样的平均晶粒直径、厚度和宽度),如图 10 所示,FeMnAlNi 系合金超弹性应变随 d/t 和 d/w 的增大而增大^[7]。当 $d/w > 1$ 时,超弹性明显提高,这是由于随着相对晶粒宽度变大,变形过程中相邻晶粒之间的约束减小所致。因此,在 FeMnAlNi 系合金中需要尽量减少晶界,使晶粒能完全覆盖试样的横截面,获得竹节晶(寡晶)或者单晶组织^[80, 81]。值得一提的是,FeMnAlNi 系合金中存在一种特殊的异常晶粒长大机制:亚晶吞噬机制^[82, 83],利用这种机制开发的循环热处理、循环定向再结晶等工艺^[83, 84],不仅可以进行大尺寸晶粒或者单晶的制备,为晶粒尺寸的控制提供方法,还能够作为组织调控手段改善各种热机械处理后不理想的组织^[85-90]。

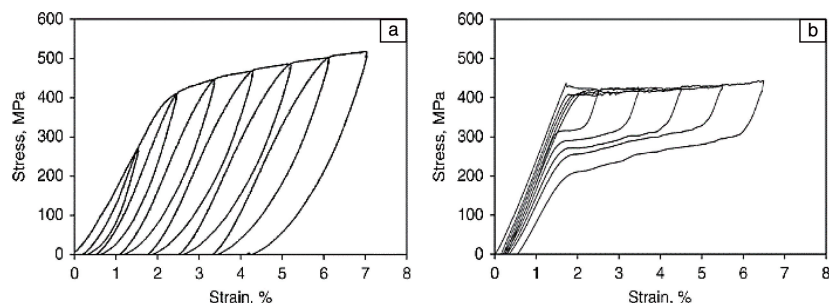


图 9 不同晶粒尺寸的 FeMnAlNi 拉伸试样的超弹性响应^[57]: (a)多晶 FeMnAlNi 系合金应力-应变曲线, (b)单晶 FeMnAlNi 系合金的应力-应变曲线

Fig. 9 Pseudoelastic response of FeMnAlNi tension samples with different grain sizes^[57]: (a) stress-strain curves of polycrystalline FeMnAlNi superelastic alloy, (b) stress-strain curves of single crystal FeMnAlNi superelastic alloy

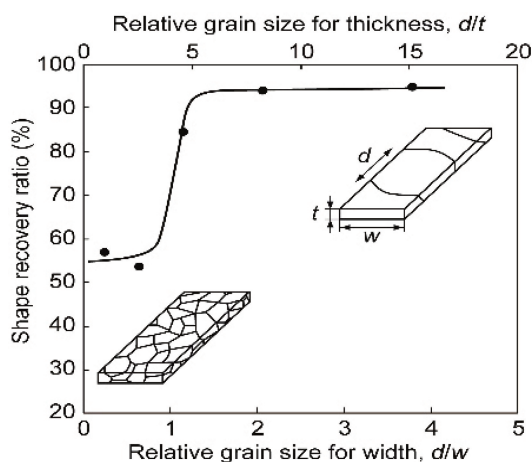


图 10 $\text{Fe}_{43.5}\text{Mn}_{34}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{7.5}$ 合金在 200 °C 时效 6 h, 4% 应变时超弹性形状恢复率与相对晶粒宽度 (d/w) 和相对晶粒厚度 (d/t) 的关系^[7]

Fig. 10 The shape recovery ratio of superelasticity vs. relative grain size for specimen width (d/w) and thickness (d/t) in $\text{Fe}_{43.5}\text{Mn}_{34}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{7.5}$ aged at 200 °C for 6 h^[7]

3.3 晶粒取向

FeMnAlNi 系超弹性合金组织对大尺寸晶粒甚至单晶的要求, 也导致了其超弹性响应对晶粒取向的强烈依赖性。表 1 为现有研究中 FeMnAlNi 系超弹性合金不同晶粒取向的单晶超弹性, 不同的晶向和加载条件展现出的超弹性不同, 晶粒取向对 FeMnAlNi 系合金的超弹性响应影响巨大。

由表 1 可知, FeMnAlNi 系合金中单晶晶粒取向以及加载方式对超弹性、临界相变应力均有较大影响。Sidharth 等^[91] 的研究表明, FeMnAlNi 系合金单晶的临界相变应力不仅具有强烈的取向依赖性, 并且明显偏离了 Schmid 定律。Vollmer 等^[92] 对 FeMnAlNi 竹节晶不同取向晶粒内的循环变形行为进行了观察, 发现循环加载过程中的超弹性响应对马氏体变体的激活具有很强的依赖性。Tseng 等^[78] 发现, 200 °C 时效 3 h 处理后的 FeMnAlNi 单

晶试样在拉伸条件下沿 $\langle 100 \rangle$ 晶向展现了 3.6% 的超弹性, 沿 $\langle 123 \rangle$ 晶向展现出了 7.8% 的超弹性。虽然 $\langle 100 \rangle$ 晶向的理论转变应变高于 $\langle 123 \rangle$ 晶向, 但 $\langle 123 \rangle$ 晶向拥有更多的可动马氏体变体 (active martensite variants), 使相变过程中出现的内部应力得到更好的协调并减少了缺陷的产生, 在循环拉伸试验中展现出了更好的超弹性, $\langle 100 \rangle$ 晶向则由于位错钉扎了大体积分数的残余马氏体导致超弹性较差。而在沿 $\langle 100 \rangle$ 晶向的压缩实验中, FeMnAlNi 单晶展现出了 7.2% 超弹性应变, 远高于在拉伸实验条件下 3.6% 的超弹性应变, Tseng 解释这种现象是由拉伸和压缩条件下不同的马氏体变体开动造成的^[93]。因此, 单晶晶粒取向、加载方式对超弹性的影响在于对相变过程中马氏体变体的选择与激活: 一方面, 拥有更多的可动马氏体变体的晶向能够更好地协调相变过程中出现的内部应力, 减少缺陷的产生, 从而展现出更好的超弹性; 另一方面, 由于拉伸和压缩条件下开动的马氏体变体不同, 相同晶向在这两种加载方式下的超弹性行为也有所不同。选取在加载时拥有更多的可动马氏体变体的晶向 (例如拉伸时的 $\langle 123 \rangle$ 晶向、压缩时的 $\langle 100 \rangle$ 晶向), 有利于获得更优良的超弹性。

4 影响 FeMnAlNi 系合金超弹性的环境因素

FeMnAlNi 系合金的超弹性除了受到自身组织因素的影响外, 还会受到环境因素的影响。这是因为磁场、温度等环境因素也会对 FeMnAlNi 系合金中的马氏体相变产生影响^[94]。

由于 FeMnAlNi 系合金中发生的马氏体相变是由铁磁性 bcc 晶格的 α 相向弱磁性 fcc 晶格的 γ' 相转变, 这使得马氏体相变由磁场诱导成为了可能。Omori 等^[42] 成功证实了磁诱导马氏体相变在 FeMnAlNi 合金中的存在, 并且发现施加 7 T 的磁场后, 马氏体相变温度可降低约 75 °C。Xia 等^[95] 对 -173.15 °C 温度下磁场对 FeMnAlNi 合金中马

表1 FeMnAlNi 系超弹性合金不同晶粒取向的单晶超弹性

Table 1 Single crystal superelasticity with different grain orientations in FeMnAlNi-based superelastic alloys

Chemical composition/at%	Crystal orientation	$\varepsilon_{SE}/\%$	$\varepsilon_{irrec}/\%$	σ_{Ms}/MPa	Loaded state	Sample status	Ref.
Fe-34Mn-15Al-7.5Ni	1 0 0	3.6	0.4	418	Tensile	200 °C, 3 h	[78]
	1 2 2	4.0	0.4	640	Tensile	200 °C, 3 h	[63]
	1 2 3	7.8	0.35	396	Tensile	200 °C, 3 h	[78]
	1 0 0	7.2	1.7	293	Compression	200 °C, 3 h	[93]
	1 1 1	1.0	1.0	1232	Compression	200 °C, 3 h	[93]
	1 2 2	2.0	0.1	893	Compression	200 °C, 3 h	[63]
	1 2 3	5.7	1.6	486	Compression	200 °C, 3 h	[93]
Fe-34.8Mn-13.5Al-7.4Ni	3 4 11	6.0	0.8	469	100 °C-compression	200 °C, 3 h+150 °C, 96 h	[70]
	2 3 12	6.5	0.5	568	150 °C-compression	200 °C, 3 h+150 °C, 96 h	[70]
Fe-33Mn-17Al-6Ni-0.15C	1 3 7	8.4	0.5	454	Compression	Solid solution state	[65]
	1 1 4	7.7	<0.1	376	Compression	Solid solution state	[65]
	2 3 6	8.0	<0.1	442	Compression	Solid solution state	[65]
	2 3 3	>3.3	0.1	962	Compression	Solid solution state	[65]
	0 1 3	8.0	0.2	537	Compression	Solid solution state	[65]
	1 2 4	8.1	<0.1	574	Compression	Solid solution state	[65]
	0 2 5	7.9	0.1	539	Compression	Solid solution state	[65]
	1 4 9	7.8	<0.1	393	Compression	Solid solution state	[65]
	1 9 12	6.9	0.5	368	Compression	Solid solution state	[65]
Fe-34Mn-15Al-7.5Ni-1.5Ti	Near 2 3 12	6.7	1.3	901	Compression	80 °C water quenched	[57]
Fe-34Mn-17Al-7.5Ni	Near 1 3 7	7.1	2.9	554	Compression	Natural aging for 5 months	[58]

氏体相变的诱导行为进行了原位观察,发现在0到30.5到0 T的磁场变化过程中发生了马氏体相变和逆相变过程,并且当磁场强度为50 T时就能诱导马氏体相变完全发生。

除了通过在较高温度改变B2相的析出状态进而间接影响超弹性,温度还会通过影响相变过程对超弹性产生直接影响。FeMnAlNi合金在-196~240 °C表现出超弹性,在399.85 °C以下一定温度范围内表现 $\gamma' \rightarrow \alpha$ 的形状记忆效应,在399.85~799.85 °C的温度区间表现出 $\alpha \rightarrow \gamma$ 的逆向形状记忆效应,这表明随着温度的升高,FeMnAlNi系合金的力学特性会发生从超弹性到形状记忆效应再到逆向形状记忆效应的转变^[7, 96, 97]。并且,超弹性响应中的马氏体相变临界应力与温度满足 Clausius-Clapeyron 关系^[98]:

$$\frac{d\sigma_{Ms}}{dT} = - \frac{\Delta S}{\varepsilon V_m} \quad (1)$$

其中, ΔS 为母相到马氏体相的摩尔熵变, ε 为相变引起的应变, V_m 为摩尔体积。由上式可知,在固定 ε 和 V_m 的条件下,马氏体相变临界应力 σ_{Ms} 的温度依赖性与 ΔS 成正比。如图11所示^[7],超弹性合金的相变临界应力随温度线性变化,但FeMnAlNi系合金的 Clausius-Clapeyron 斜率明显低于其他超弹性合金体系,这与

Omori 等的热力学分析^[7]相符,说明 FeMnAlNi 系合金中马氏体相变的熵变极低,促成了临界相变应力对温度极低的敏感性。Poklonov 等^[99]发现,单晶和多晶 FeMnAlNi 合金在-70.15~163.85 °C均能展现出超弹性,且其 Clausius-Clapeyron 斜率分别为0.56和0.33 MPa/°C。Xia 等^[95]研究了 FeMnAlNi 合金在低温下的马氏体相变行为,发现 FeMnAlNi 系合金在-263.15~-173.15 °C的温度区间均能表现出超弹性,在所有测试温度下形状几乎都能完全恢复。并且,FeMnAlNi 系合金在-268.95~-148.15 °C温度区间的温度依赖性在应力诱导和磁场诱导的马氏体相变中都很低,这些特性有利于在较宽的温度范围内获得稳定的超弹性。如图12所示^[7],FeMnAlNi 合金的超弹性温度范围大大超过了 TiNi、FeNiCoAl 等合金,并且使其相变临界应力每变化100 MPa所需的温度变化为213 °C,这使该合金可以满足众多领域的应用要求。值得一提的是,Xia 等^[13]和 La Roca 等^[100]的报道中,通过添加 Cr 元素可以对马氏体相变中 ΔS 进行进一步的降低,使得 FeMnAlNi 系合金临界转变应力随温度的变化再次下降一个数量级,达到了0.085 MPa/°C,远低于 NiTi 中的6~8 MPa/°C^[101, 102]。总的来说,相较于其他体系的超弹性合金,FeMnAlNi 系合金可以在一个很大的温

度范围内保持稳定的超弹性, 这为该合金在超弹性合金领域奠定了不可忽视的地位, 使该合金成为一种发展应用潜力巨大的超弹性合金体系。

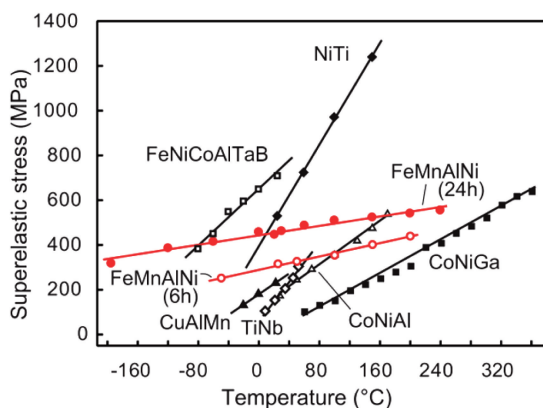


图 11 不同超弹性合金超弹性应力-温度关系^[7]

Fig. 11 Superelastic stress as a function of temperature in different superelastic alloys^[7]

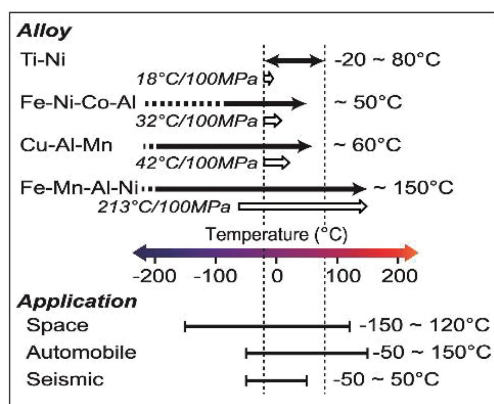


图 12 常见超弹性合金的工作温度范围(箭头表示可以获得超弹性的温度区间)^[7]

Fig. 12 Operational temperature range of common superelastic alloys (the arrows indicate the temperature regions in which superelasticity can be obtained)^[7]

5 结 语

本文从马氏体相变与超弹性机理着手, 总结了 FeMnAlNi 系合金超弹性的国内外研究现状。由于 FeMnAlNi 系合金中的马氏体相变同时受到组织因素和环境因素的影响, 其超弹性也受到析出相、晶粒尺寸、晶体取向和温度、磁场等多种因素影响。为了获得理想的超弹性, 控制其组织因素的关键在于控制析出相合理的析出状态提高马氏体相变的热弹性, 增大晶粒尺寸提高相变的协调性, 选择合适的晶粒取向激活更多的马氏体变体; 控制其环境因素的关键在于利用不同环境诱发不同的超弹性响应, 或者利用成分调整等措施对磁性熵等进行调控。

目前, 有关 FeMnAlNi 系合金的研究方兴未艾, 由于其超弹性良好, 超弹性温度范围大、温度依赖性低、成本优势和工业生产优势巨大, 使该合金成为一种极具发展潜力的超弹性合金。目前的研究虽然已经取得一定进展, 但仍难以满足 FeMnAlNi 系合金的发展需要, 有关其基础理论研究还有待深入, 主要包括以下几个方面:

(1) FeMnAlNi 系合金中超弹性直接依赖于其特殊的热弹性马氏体相变, 因此研究其马氏体相变过程与机制, 充分解决相变过程中的动力学与热力学问题, 有助于我们理解并改善 FeMnAlNi 系合金的超弹性响应, 并为其他体系合金中超弹性的提高和相变理论的发展提供参考。

(2) 引入共格有序第二相的超弹性合金设计思路还可以继续开拓。一方面, 可以通过成分调整或者热机械处理在 FeMnAlNi 系合金中调整第二相的析出状态; 另一方面, 可以向 FeMnAlNi 系合金中引入更稳定有效的共格析出相, 从而改善其超弹性。此外, 在其他体系的超弹性合金开发中, 引入共格析出相也提供了一条极具潜力的思路, 这方面的研究也有助于我们加深对 FeMnAlNi 系合金中共格析出相作用的理解。

(3) 虽然目前对影响 FeMnAlNi 系合金超弹性的主要因素进行了一定的研究, 但是其具体影响机制还有待充分阐明, 更多因素例如成分、织构、晶界类型等对超弹性的影响也有待详细研究。这需要我们充分认识超弹性合金的马氏体相变特点, 对影响其相变的关键因素进行深入的研究, 从而全面把握 FeMnAlNi 系合金超弹性的调控手段。

参考文献 References

- [1] MOHD J J, MARTIN L, ALEKSANDAR S, *et al.* Materials & Design [J], 2014, 56: 1078–1113.
- [2] 第一届国际机械工程学术会议论文集[C]. 上海: 国际机械工程学会联合会, 2000.
Proceedings of the First International Conference on Mechanical Engineering[C]. Shanghai: International Federation of Mechanical Engineering Societies, 2000.
- [3] ABUZAID W, WU Y, SIDHARTH R, *et al.* Shape Memory and Superelasticity[J], 2019, 5(3): 263–277.
- [4] HSU T Y, XU Z Y. Materials Science and Engineering: A [J], 1999, 273–275: 494–497.
- [5] 邹芹, 党赏, 李艳国, 等. 材料导报[J], 2019, 33(23): 3955–3962.
ZOU Q, DANG S, LI Y G, *et al.* Materials Review[J], 2019, 33(23): 3955–3962.
- [6] TANAKA Y, HIMURO Y, KAINUMA R, *et al.* Science [J], 2010, 327(5972): 1488–1490.
- [7] OMORI T, ANDO K, OKANO M, *et al.* Science[J], 2011, 333(6038): 68–71.

- [8] HAO Y L, WANG H L, LI T, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2016, 32(8): 705–709.
- [9] RAHMAN R A, DANIEL J, HALLE T. Pakistan Journal of Engineering and Applied Sciences[J], 2018, 28(7): 381–390.
- [10] ALANEME K K, OKOTETE E A, ANAELE J U. Journal of Building Engineering[J], 2019, 22: 22–32.
- [11] BILLAH M, ALAM S. Engineering Structures[J], 2018, 162: 97–108.
- [12] ZAREIE S, ISSAB A S, SEETHALER R J. Structures[J], 2020, 27: 1535–1550.
- [13] XIA J, NOGUCHI Y, XU X, *et al.* Science [J], 2020, 369 (6505): 855–858.
- [14] SAHA S S, ISLAM A. Shape Memory Materials-Concepts, Recent Trends and Future Directions [M]. Dhaka: University of Dhaka, 2018.
- [15] ROCA L P, BARUJ A, SADE M. Shape Memory and Superelasticity [J], 2017, 3(1): 37–48.
- [16] MINO J, KOMANICKY V, DURISIN M, *et al.* IEEE Transactions on Magnetics[J], 2015, 51(1): 1–3.
- [17] 金学军, 金明江, 耿永红. 中国材料进展[J], 2011, 30(9): 32–41.
- JIN X J, JIN M J, GENG Y H. Materials China[J], 2011, 30(9): 32–41.
- [18] DELAEY L, KRISHNAN R V, TAS H, *et al.* Journal of Materials Science[J], 1974, 9(9): 1521–1535.
- [19] CUI S W, WAN J F, ZUO X W, *et al.* International Journal of Solids and Structures[J], 2017, 109: 1–11.
- [20] ORTIN J, PLANES A. Acta Metallurgica[J], 1988, 36(8): 1873–1889.
- [21] BHATTACHARYA K, CONTI S, ZANZOTTO G, *et al.* Nature[J], 2004, 428(6978): 55–59.
- [22] 徐祖耀. 金属学报[J], 1997(1): 45–53.
- XU Z Y. Acta Metallurgica Sinica[J], 1997(1): 45–53.
- [23] SALLAMIA A, KHALILB W, BOURAOUIA T, *et al.* International Journal of Plasticity[J], 2020, 124: 96–116.
- [24] KAJIWARA S, KIKUCHI T. Acta Metallurgica et Materialia [J], 1990, 38(5): 847–855.
- [25] APOSTOL V, LOHAN N M, MIHALACHE E, *et al.* IOP Conference Series: Materials Science and Engineering [J], 2019, 572: 012032.
- [26] KOVAL Y N, MONASTYRSKY G E. Scripta Metallurgica et Materialia[J], 1993, 28(1): 41–46.
- [27] KAJIWARA S. Transactions of the Japan Institute of Metals [J], 1985, 26(8): 595–596.
- [28] MAKI T, KOBAYASHI K, MINATO M, *et al.* Scripta Metallurgica [J], 1984, 18(10): 1105–1109.
- [29] MA J, HORNBuckle B C, KARAMAN I, *et al.* Acta Materialia [J], 2013, 61(9): 3445–3455.
- [30] GENG Y H, LEE D, XU X, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 628: 287–292.
- [31] TANAKA Y, KAINUMA R, OMORI T, *et al.* Materials Today: Proceedings[J], 2015, 2: S485–S492.
- [32] CZERNY M, CIOŚ G, MAZIARZ W, *et al.* Materials[J], 2020, 13(7): 1724.
- [33] CHUMLYAKOV Y I, KIREEVA I V, KUKSGAUZEN I V, *et al.* Materials Letters[J], 2020, 260: 126932.
- [34] LI W. Microstructure and Superelastic Response of Iron-Based Shape Memory Alloys[D]. Texas: Texas A&M University, 2015.
- [35] HETNARSKI R. Basic Problems of Thermoelasticity [M]. Switzerland: Springer Cham, 2019.
- [36] ZIOLKOWSKI A. Pseudoelasticity of Shape Memory Alloys: Theory and Experimental Studies [M]. Warsaw: Butterworth-Heinemann, 2015.
- [37] ANDO K, OMORI T, OHNUMA I, *et al.* Applied Physics Letters [J], 2009, 95(21): 212504.
- [38] MAKI T, KOBAYASHI K, MINATO M, *et al.* Scripta Metallurgica [J], 1984, 18(10): 1105–1109.
- [39] SEHITOGLU H, ZHANG X Y, KOTIL T, *et al.* Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2002, 33(12): 3661–3672.
- [40] SEHITOGLU H, KARAMAN I, ZHANG X Y, *et al.* Scripta Materialia[J], 2001, 44(5): 779–784.
- [41] OMORI T, KAINUMA R. Shape Memory and Superelasticity [J], 2017, 3(4): 322–334.
- [42] OMORI T, NAGASAKO M, OKANO M, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2012, 101(23): 231907.
- [43] VOLLMER M, KRIEGL M J, KROOB P, *et al.* Shape Memory and Superelasticity[J], 2017, 3(4): 335–346.
- [44] VALLEJOS J M, SOBRERO C E, AVALOS M, *et al.* Journal of Applied Crystallography[J], 2018, 51(4): 990–997.
- [45] BURGERS W G. Physica[J], 1934, 1(7): 561–586.
- [46] BOGERS A J, BURGERS W G. Acta Metallurgica[J], 1964, 12 (2): 255–261.
- [47] OLSON G B, COHEN M. Metallurgical Transactions A[J], 1976, 7 (12): 1897–1904.
- [48] OLSON G B, COHEN M. Metallurgical Transactions A[J], 1976, 7 (12): 1905–1914.
- [49] CHOWDHURY P, CANADINC D, SEHITOGLU H. Materials Science and Engineering R[J], 2017, 122: 1–28.
- [50] CHOWDHURY P, SEHITOGLU H. Progress in Materials Science [J], 2017, 88: 49–88.
- [51] OJHA A, SEHITOGLU H. International Journal of Plasticity [J], 2016, 86: 93–111.
- [52] FISCHER P, MARTIN S, WALNSCH A, *et al.* Journal of Applied Crystallography[J], 2021, 54(1): 54–61.
- [53] KAJIWARA S. Materials Science and Engineering A [J], 1999, 273–275: 67–88.
- [54] POPA M, MIHALACHE E, COJOCARU V D, *et al.* Journal of Materials Engineering and Performance[J], 2020, 29(4): 2274–2282.
- [55] ANDO K. Martensitic Transformation from BCC Phase and Shape Memory Effect in Fe-Mn-Based Alloys[D]. Sendai: Tohoku University, 2015.

- sity, 2010.
- [56] VOLLMER M, KROOB P, KARAMAN I, *et al.* Scripta Materialia[J], 2017, 126: 20–23.
- [57] VOLLMER M, AROLD T, KRIEDEL M J, *et al.* Nature Communications[J], 2019, 10(1): 2337.
- [58] XIA J, OMORI T, KAINUMA R. Scripta Materialia[J], 2020, 187: 355–359.
- [59] KUKSGAUZEN I, POKLONOV V, CHUMLYAKOV Y, *et al.* AIP Conference Proceedings[J], 2020, 2310(1): 020172.
- [60] SIDHARTH R, ABUZAIID W, VOLLMER M, *et al.* Shape Memory and Superelasticity[J], 2020, 6(3): 323–331.
- [61] VOLLMER M, SEGEL C, KROOB P, *et al.* Scripta Materialia[J], 2015, 108: 23–26.
- [62] TSENG L W, MA J, HORNBuckle B C, *et al.* Acta Materialia[J], 2015, 97: 234–244.
- [63] POKLONOV V V, CHUMLYAKOV Y I, KIREEVA I V, *et al.* Materials Letters[J], 2018, 233: 195–198.
- [64] LA R P, BARUJ A, SOBRERO C E, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 708: 422–427.
- [65] VALLEJOS J M, GIORDANA M F, SOBRERO C E, *et al.* Scripta Materialia[J], 2020, 179: 25–29.
- [66] HUANG P, PENG H B, WANG S L, *et al.* Materials Characterization[J], 2016, 118: 22–28.
- [67] WALNSCH A, KRIEDEL M J, MOTYLENKO M, *et al.* Scripta Materialia[J], 2021, 192: 26–31.
- [68] OZCAN H, MA J, KARAMAN I, *et al.* Scripta Materialia[J], 2018, 142: 153–157.
- [69] OZCAN H, MA J, WANG S J, *et al.* Scripta Materialia[J], 2017, 134: 66–70.
- [70] VOLLMER M, KRIEDEL M J, WALNSCH A, *et al.* Scripta Materialia[J], 2019, 162: 442–446.
- [71] SUTOU Y, OMORI T, KAINUMA R, *et al.* Acta Materialia[J], 2013, 61(10): 3842–3850.
- [72] LAUHOFF C, VOLLMER M, KROOB P, *et al.* Shape Memory and Superelasticity[J], 2019, 5(1): 73–83.
- [73] WAITZ T, ANTRETTER T, FISCHER F D, *et al.* Materials Science and Technology[J], 2008, 24(8): 934–940.
- [74] LEE D, OMORI T, HAN K, *et al.* Shape Memory and Superelasticity[J], 2018, 4(1): 102–111.
- [75] TSENG L W, MA J, VOLLMER M, *et al.* Scripta Materialia[J], 2016, 125: 68–72.
- [76] OTSUKA K, WAYMAN C M. Shape Memory Materials[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [77] MA J, KOCKAR B, EVIRGEN A, *et al.* Acta Materialia[J], 2012, 60(5): 2186–2195.
- [78] TSENG L W, MA J, WANG S J, *et al.* Scripta Materialia[J], 2016, 116: 147–151.
- [79] TSENG L W, MA J, WANG S J, *et al.* Acta Materialia[J], 2015, 89: 374–383.
- [80] OMORI T, OKANO M, KAINUMA R. APL Materials[J], 2013, 1(3): 32103.
- [81] KWON P, FUJIEDA S, SHINODA K, *et al.* Procedia Engineering[J], 2011, 10: 2214–2219.
- [82] KUSAMA T, OMORI T, SAITO T, *et al.* Nature Communications[J], 2017, 8(1): 354.
- [83] OMORI T, IWAIZAKO H, KAINUMA R. Materials & Design[J], 2016, 101: 263–269.
- [84] VALLEJOS J M, MALARRÍA J. Journal of Materials Processing Technology[J], 2019, 275: 116317.
- [85] VOLLMER M, BAUNACK D, JANOSCHKA D, *et al.* Shape Memory and Superelasticity[J], 2020, 6(1): 131–138.
- [86] EWALD F C, BRENNE F, GUSTMANN T, *et al.* Metals[J], 2021, 11(2): 185.
- [87] KROOB P, GÜNTHER J, HALBAUER L, *et al.* Functional Materials Letters[J], 2017, 10(4): 1750043.
- [88] NIENDORF T, BRENNE F, KROOB P, *et al.* Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2016, 47(6): 2569–2573.
- [89] OZCAN H, MA J, SCHAFER J E, *et al.* Large Dimension and Low-Cost Fe-SMA Rods[C]//MATEC Web of Conferences. EDP Sciences, 2019, 271: 01005.
- [90] POPA M, PRICOP B, MIHALACHE E, *et al.* Materials Today: Proceedings[J], 2019, 19: 931–940.
- [91] SIDHARTH R, WU Y, BRENNE F, *et al.* Shape Memory and Superelasticity[J], 2020, 6(2): 256–272.
- [92] VOLLMER M, KROOB P, KRIEDEL M J, *et al.* Scripta Materialia[J], 2016, 114: 156–160.
- [93] TSENG L W, MA J, CHUMLYAKOV Y I, *et al.* Scripta Materialia[J], 2019, 166: 48–52.
- [94] PERKINS J. Materials Science and Engineering[J], 1981, 51(2): 181–192.
- [95] XIA J, XU X, MIYAKE A, *et al.* Shape Memory and Superelasticity[J], 2017, 3(4): 467–475.
- [96] KHOVAYLO V, LYANGE M, SEREDINA M, *et al.* Materials Today: Proceedings[J], 2017, 4(3): 4702–4706.
- [97] PENG H B, HUANG P, ZHOU T N, *et al.* Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2017, 48(5): 2132–2139.
- [98] WOLLANTS P, DE B M, ROOS J. Zeitschrift für Metallkunde[J], 1979, 70(2): 113–117.
- [99] POKLONOV V V, KUKSGAUZEN I V, CHUMLYAKOV Y I, *et al.* Letters on Materials[J], 2020, 10(1): 78–82.
- [100] LA ROCA P, SADE M. Science[J], 2020, 369(6505): 773–774.
- [101] LIU Y, YANG H. Smart Materials and Structures[J], 2007, 16(1): S22–S27.
- [102] SEHITOGLU H, KARAMAN I, ANDERSON R, *et al.* Acta Materialia[J], 2000, 48(13): 3311–3326.

(编辑 吴 锐)